

612.43268X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Eric LEMAIRE, et al
Serial No.:
Filed: December 4, 2003
Title: SOUR NATURAL GAS TREATING METHOD
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 4, 2003

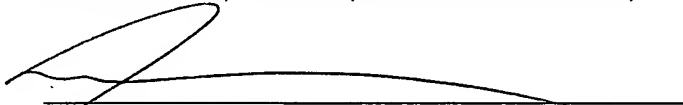
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on French Patent Application No.(s) 02/15.314 filed December 4, 2002.

A certified copy of said French Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Alan E. Schiavelli
Registration No. 32,087

AES/nac
Attachment
(703) 312-6600

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

carifa
N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <u>04.12.2002</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0215314</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <u>04 DEC. 2002</u>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) NAS/MB / 02/0113			
C nfirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN GAZ NATUREL ACIDE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	1 & 4, Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47.52.62.72 N° de télécopie (facultatif) 01 47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, c chez la case et utilisez l'imprimé «Suit »			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 04-12-2002 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0215314 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 Q W / 010801
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		NAS/MB / 02/0113	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="text"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne un procédé de traitement d'un gaz naturel, saturé en eau, contenant une quantité substantielle de sulfure d'hydrogène et, éventuellement du dioxyde de carbone et d'autres composés soufrés.

Le traitement des gaz naturels nécessite généralement la mise en œuvre d'un procédé avec trois étapes successives. La première étape consiste
5 généralement en une réduction de la teneur en gaz acides, tels que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. Cette première étape, également connue sous le nom d'étape de désacidification, est souvent suivie d'une étape d'élimination de l'eau, ou de déshydratation, et d'une étape consécutive de
10 récupération des hydrocarbures lourds, ou de dégazolinage.

Le brevet français FR 2 814 378 décrit un procédé de pré-traitement de gaz naturel permettant d'obtenir, à moindre coût, un gaz riche en méthane, appauvri en sulfure d'hydrogène et débarrassé sensiblement de toute l'eau que ledit gaz naturel contenait initialement. Parallèlement, on obtient un liquide aqueux appauvri
15 en hydrocarbures, contenant une grande partie du sulfure d'hydrogène, qui est généralement injecté dans un réservoir souterrain, par exemple un puits de production pétrolier. Ainsi, le procédé décrit dans ce brevet français permet, en une seule étape, d'éliminer ou de réduire significativement l'eau initialement contenue dans le gaz naturel, et ceci, tout en réduisant les teneurs en constituants
20 acides. Le procédé décrit dans ce brevet permet également d'obtenir une phase liquide contenant en majorité du sulfure d'hydrogène qui peut être facilement pressurisée avant d'être injectée dans le puits. Cependant, le procédé du brevet français FR 2 814 378 ne permet pas de réduire la teneur en sulfure d'hydrogène et en dioxyde de carbone, dans le gaz ainsi traité, à un niveau acceptable par
25 rapport aux contraintes commerciales. De ce fait, il est souvent nécessaire de réduire cette teneur en gaz acides par un post-traitement. Les procédés généralement utilisés pour ces post-traitements sont des procédés d'absorption chimiques utilisant, par exemple, des solvants contenant des amines, et ceci, à des températures élevées ou proches de la température ambiante. Ces procédés
30 de post-traitement permettent de réaliser la désacidification du gaz naturel: le

solvant chimique absorbe les constituants acides par réaction chimique. Cependant, ils présentent l'inconvénient de charger en eau le gaz désacidifié en raison de l'utilisation du solvant chimique en solution aqueuse. Ainsi, l'utilisation d'un solvant chimique nécessite de mettre en œuvre un troisième traitement d'élimination de l'eau contenu dans le gaz désacidifié afin d'éviter la formation d'hydrates. Ce troisième traitement d'élimination de l'eau est souvent, dans l'art antérieur, compliquée et coûteuse.

Un des objets de l'invention est de répondre au problème de l'élimination de la quasi-totalité de l'eau initialement contenue dans le gaz naturel ainsi que de réduire, à un niveau commercialement acceptable, la teneur en sulfure d'hydrogène, et éventuellement la teneur en dioxyde de carbone, dans le gaz traité en évitant les inconvénients de l'art antérieur.

Il a donc été trouvé un procédé de traitement d'un gaz naturel pour lequel, dans un premier temps l'eau est éliminée en début de traitement et, dans un deuxième temps, la teneur en sulfure d'hydrogène et, le cas échéant, les teneurs en dioxyde de carbone et/ou en composés soufrés sont réduites à des niveaux acceptables, grâce à une mise en contact avec un solvant physique.

La présente invention concerne donc un procédé de traitement d'un gaz naturel comportant des hydrocarbures, du sulfure d'hydrogène, de l'eau et éventuellement du dioxyde de carbone, dans lequel on effectue les étapes suivantes:

a) on refroidit le gaz naturel de manière à condenser de l'eau et à récupérer un effluent gazeux,

b) on distille l'effluent gazeux obtenu à l'étape a) de manière à obtenir une phase liquide et une phase gazeuse, et on refroidit ladite phase gazeuse de manière à obtenir un condensat et un effluent gazeux appauvri en sulfure d'hydrogène et en eau, et

c) on met en contact au moins une partie de l'effluent gazeux obtenu à l'étape b) avec un premier solvant physique de manière à obtenir un

effluent liquide et un gaz traité appauvri en sulfure d'hydrogène et, le cas échéant, en dioxyde de carbone.

Le gaz naturel destiné à être traité par le procédé de l'invention est saturé ou non en eau. Ce gaz naturel est généralement à la pression et à la température du puits de production ou de tout procédé utilisé en amont.

Les hydrocarbures du gaz naturel peuvent être tels qu'au moins 95 % en poids de ses composés aient de un à sept atomes de carbone. Généralement les hydrocarbures comprennent essentiellement des composés ayant de un à deux atomes de carbone.

Le gaz naturel destiné à être traité comprend une quantité substantielle de sulfure d'hydrogène. Par quantité substantielle on entend généralement entre 5 et 50% en mole, de préférence entre 20 et 45% en mole, en particulier entre 30 et 40% en mole, par exemple 35 % en mole.

Le gaz naturel comprend éventuellement du dioxyde de carbone. La teneur du dioxyde de carbone peut aller de 0 à 40 % en mole, de préférence de 10 à 20 % en mole.

Un gaz naturel peut, en particulier, comprendre de 50 à 70 % en mole de méthane, de 5 à 15% en mole d'éthane, de 0 à 5 % en mole de propane, de 5 à 50 % en mole de sulfure d'hydrogène et de 0 à 30% en mole de dioxyde de carbone. A titre d'exemple, le gaz naturel à traiter peut comprendre 56 % en mole de méthane, 0,5 % en mole d'éthane, 0,2 % en mole de propane, 0,03% en mole de butane, 0,25 % en mole d'eau, 10,6 % en mole de dioxyde de carbone, 31,5 % en mole de sulfure d'hydrogène et divers autres composés à l'état de traces.

Lors de l'étape a) du procédé de l'invention, on refroidit le gaz naturel de manière à condenser une majeure partie de l'eau. La zone dans laquelle on refroidit le gaz naturel peut être maintenue à une température allant de 0°C à 50°C, de préférence de 20°C à 40°C.

Suite à l'étape a), le liquide condensé contenant la majeure partie de l'eau peut être introduit dans un puits de production.

L'étape b) du procédé de l'invention réside essentiellement dans une distillation avec un contrôle des conditions thermodynamiques en fonction de la nature du gaz à traiter, et notamment de sa teneur en eau. Ce contrôle permet d'éliminer progressivement l'eau contenue dans le gaz à traiter en évitant ou limitant ainsi la formation d'hydrates.

La distillation de l'étape b) peut être effectuée à une température comprise entre -30°C et 100°C , de préférence entre 0°C et 80°C et à une pression supérieure à 1 MPa absolu, de préférence allant de 4 à 10 MPa absolu.

La distillation peut être effectuée dans une colonne de distillation ou dans au moins deux ballons, chaque ballon étant sous des conditions thermodynamiques (pression et température) correspondant à un étage théorique d'une colonne de distillation. Le document FR 2 826 371 propose une distillation effectuée dans deux ballons. Une colonne de distillation utilisée à l'étape b) peut être choisie de manière à réduire progressivement la teneur en eau, du bas vers le haut de la colonne, afin de récupérer, en tête de ladite colonne, un effluent gazeux sensiblement dépourvu d'eau. L'effluent gazeux ainsi récupéré présente avantageusement une teneur en eau qui est inférieure à la limite de formation des hydrates à la température la plus basse des étapes ultérieures du procédé de l'invention.

Une colonne de distillation utilisée à l'étape b) peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. Elle peut comporter un certain nombre d'étages théoriques afin d'éliminer l'eau en tête de colonne et de maintenir un gradient de température entre le fond et la tête de la colonne. De préférence, la colonne de l'étape b) comporte de 2 à 10, par exemple 5, étages théoriques. La colonne peut contenir soit des plateaux classiques de distillation, soit un garnissage de type structuré ou non.

L'effluent gazeux de l'étape a), qui est généralement saturé en eau, peut venir alimenter la colonne de distillation de l'étape b) à un niveau suffisamment bas de ladite colonne, c'est à dire à un endroit où la température est suffisamment élevée pour prévenir ou limiter la formation d'hydrates.

La colonne de distillation utilisée à l'étape b) peut avantageusement être équipée d'un rebouilleur, ce qui permet de maintenir une température suffisamment élevée au fond de ladite colonne afin de prévenir ou limiter la formation d'hydrates. La présence de ce rebouilleur permet également de
5 minimiser et de contrôler les pertes en hydrocarbures.

Un liquide comprenant essentiellement de l'eau, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone peut être récupéré lors de la distillation de l'étape b), par exemple au fond de la colonne de distillation. Ce liquide peut être ensuite introduit dans un puits de production. Eventuellement, les calories de ce liquide peuvent
10 être utilisées pour chauffer l'effluent gazeux obtenu à l'étape a), préalablement à la distillation dudit effluent à l'étape b). Le gaz obtenu par distillation lors de l'étape b) peut être refroidi par au moins deux réfrigérations successives. Le condensat obtenu par refroidissement du gaz peut être recyclé en tête de la colonne de distillation.

15 L'effluent gazeux obtenu à l'étape b) peut être à une température allant de - 100°C à 30°C, de préférence de -40°C à 0°C et à une pression supérieure à 1 MPa absolu, de préférence allant de 4 à 10 MPa absolu.

Lors de l'étape c) de mise en contact du procédé de l'invention, on met en contact, au moins en partie, l'effluent gazeux sensiblement dépourvu d'eau obtenu
20 lors de l'étape b) avec un solvant physique.

Ce solvant physique peut être un alcool, par exemple du méthanol.

De préférence, le solvant utilisé à l'étape c) est un solvant aqueux ayant une teneur en eau inférieure à 50 % en poids, de préférence inférieure à 40 % en poids, en particulier inférieure à 30 % en poids.

25 Ce solvant peut avoir été préalablement refroidi par n'importe quels moyens, tels que, par des moyens de détente et/ou par des moyens d'échange thermique.

La mise en contact peut être réalisée par n'importe quels moyens, tels qu'un dispositif comprenant une colonne d'absorption. Cette mise en contact peut

être réalisée à contre-courant dans une ou plusieurs zones de contact disposées dans une ou plusieurs enceintes.

La zone de contact peut être formée par des plateaux ou par un garnissage structuré ou non, de préférence par un garnissage structuré. La mise en contact peut être réalisée à une température inférieure à 20°C, de préférence inférieure à 0°C, par exemple à une température comprise entre -50°C et 20°C, de préférence entre -40°C et 0°C et à une pression allant de 0,5 à 10 MPa absolu, de préférence allant de 4 à 9 MPa absolu.

Lors de l'étape c), on récupère un effluent liquide comprenant essentiellement du solvant, du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures coadsorbés.

On récupère également un gaz traité sensiblement dépourvu de sulfure d'hydrogène et, le cas échéant, de dioxyde de carbone. Ce gaz traité peut comprendre moins de 0,1 % en mole, de préférence moins de 10 ppm molaire, par exemple moins de 5 ppm molaire de sulfure d'hydrogène, et moins de 5 % en mole, de préférence moins de 3 % en mole, par exemple moins de 2 % en mole de dioxyde de carbone.

Selon un mode particulier de l'invention, le procédé de traitement peut être associé à un procédé pour la valorisation d'un combustible gazeux comprenant éventuellement du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. Ainsi, selon ce mode particulier, le procédé selon l'invention comprend, en outre les étapes :

- d) on détend l'effluent liquide obtenu à l'étape c) pour obtenir un effluent liquide appauvri en hydrocarbures et un effluent gazeux comprenant des hydrocarbures, et
- e) on met en contact l'effluent gazeux obtenu à l'étape d) avec un deuxième solvant physique de manière à obtenir un effluent liquide chargé en sulfure d'hydrogène et un combustible comprenant des hydrocarbures.

L'étape d) réside essentiellement dans une détente permettant d'obtenir un effluent liquide et un effluent gazeux à partir de l'effluent liquide de l'étape c).

La détente peut être réalisée par une variation de pression allant de 0,5 à 10 MPa, de préférence allant de 1 à 7 MPa. Cette détente peut être réalisée par n'importe quel moyen connu de l'homme du métier, tels qu'une vanne ou une turbine, comme cela est représenté sur les figures. Suite à cette détente, on
5 récupère un effluent liquide qui peut comprendre essentiellement du solvant, éventuellement de l'eau, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. L'effluent liquide obtenu à l'étape d) peut être recyclé à l'étape c) en tant que premier solvant physique. La détente du solvant peut être effectuée à au moins deux niveaux de pression différents. A chaque niveau de pression on évacue les
10 gaz libérés lors de la détente.

On récupère également un effluent gazeux comprenant essentiellement des hydrocarbures. La teneur en hydrocarbures de l'effluent gazeux peut être supérieure à 50 % en mole, de préférence supérieure à 70% en mole.

L'étape e) permet ensuite de récupérer un effluent gazeux pouvant être
15 utilisé comme combustible.

Lors de cette étape e), on met en contact l'effluent gazeux de l'étape d) avec du solvant. Ce solvant peut être identique à, ou différent de, celui utilisé lors de l'étape c). De préférence, le solvant est identique à celui utilisé lors de l'étape
c).

20 Ce solvant peut avoir été préalablement refroidi par n'importe quels moyens, tels que, des moyens de détente et/ou des moyens d'échange thermique.

La mise en contact peut être réalisée par n'importe quels moyens, telle qu'une ou plusieurs colonnes d'absorption. Cette mise en contact peut être réalisée à contre-courant dans une ou plusieurs enceintes.

25 La colonne de contact peut être formée par des plateaux ou par un garnissage structuré ou non, de préférence par un garnissage structuré. Cette colonne de contact peut être maintenue à une température comprise entre -40°C et 20°C, de préférence entre -30°C et -10 °C et à une pression allant de 0,5 à 5 MPa absolu, de préférence allant de 1 à 2 MPa absolu.

Suite à cette mise en contact de l'étape e), on récupère un combustible comprenant principalement des hydrocarbures. La teneur en hydrocarbures du combustible peut être supérieure à 50 % en mole, de préférence supérieure à 75% en mole. Le combustible obtenu est partiellement épuré du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. Le combustible comporte avantageusement moins de 3 % en mole, de préférence moins de 1% en mole, par exemple moins de 100 ppm molaire de sulfure d'hydrogène.

Selon un autre mode particulier de l'invention, le procédé de traitement peut être associé à un procédé de régénération du solvant. Ainsi, selon ce mode particulier, le procédé de l'invention comprend, en outre l'étape:

- f) on distille dans une colonne de distillation au moins un des effluents liquides obtenus aux étapes c), d) et e) de manière à obtenir un solvant régénéré au fond de ladite colonne et un gaz en tête de colonne.

Avant l'étape f) on peut effectuer l'étape:

- g) on chauffe au moins un des effluents liquides obtenus aux étapes c), d) et e) de manière à obtenir un effluent mixte comprenant une phase liquide et une phase gazeuse.

Lorsque le procédé de traitement est associé à un procédé pour la valorisation d'un combustible gazeux comprenant éventuellement du sulfure d'hydrogène, l'étape g) réside généralement dans le chauffage des effluents liquides des étapes d) et/ou e).

En l'absence d'un tel procédé de valorisation d'un combustible gazeux, le chauffage de l'étape d) s'applique généralement à l'effluent liquide obtenu à l'étape c). Dans ce cas, il est préférable de prévoir une étape intermédiaire lors de laquelle on détend l'effluent liquide obtenu à l'étape c).

Selon un mode avantageux, la phase gazeuse obtenue à l'étape g) peut être introduite en tête de la colonne de distillation de l'étape f) séparément de la phase liquide obtenue à l'étape g).

Le chauffage des effluents liquides des étapes d), e) et/ou c) est réalisé à une température allant de 20 à 100 °C, de préférence de 70 à 90 °C, de manière à

obtenir un effluent mixte comprenant une phase liquide et une phase gazeuse. La phase gazeuse ainsi obtenue comporte essentiellement tout le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone desdits effluents liquides et/ou dudit condensat.

5 L'étape f) de distillation permet ensuite de récupérer un solvant qui est régénéré. L'étape f) réside essentiellement dans une distillation avec un contrôle des conditions thermodynamiques, telles que, par exemple, la pression et la température.

10 La colonne de distillation de l'étape f) peut être maintenue à une température comprise entre -30°C et 200°C , de préférence entre -15°C et 140°C et à une pression supérieure à 0,1 MPa absolu, de préférence allant de 0,2 à 1 MPa absolu.

15 Lors de l'étape f), on peut refroidir le gaz obtenu en tête de colonne de manière à obtenir un gaz acide, ainsi qu'un condensat comprenant essentiellement du solvant. Le condensat peut être recyclé, au moins en partie, en tête de colonne. Le gaz obtenu en tête de la colonne de distillation de l'étape f) peut également être refroidi par au moins deux réfrigérations successives à la suite desquelles les condensats sont recyclés, au moins en partie, en tête de colonne.

20 Le gaz acide est quasiment dépourvu de solvant et comprend essentiellement du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone. La zone dans laquelle on récupère ce gaz acide peut être maintenue à une température allant de -40°C à 10°C , de préférence de -30°C à -10°C et à une pression supérieure à 0,1 MPa absolu, de préférence allant de 0,2 à 0,6 MPa absolu.

25 La colonne de distillation de l'étape f) peut avantageusement être équipée d'un rebouilleur, ce qui permet de maintenir une température suffisamment élevée au fond de ladite colonne afin de réduire la teneur en sulfure d'hydrogène au fond de ladite colonne.

30 On récupère ainsi, au fond de la colonne, un solvant régénéré comprenant essentiellement du solvant. On peut avantageusement utiliser le solvant ainsi

régénéré comme fluide caloporteur pour chauffer l'un des effluents liquides obtenus aux étapes c), d) et/ou e).

Selon un mode préféré de l'invention, le gaz traité obtenu à l'issue de l'étape c) est utilisé dans le procédé comme réfrigérant. En particulier, le gaz traité
5 peut avantageusement être utilisé pour refroidir le gaz obtenu à l'étape b) et/ou à l'étape f). Ce gaz traité peut, en outre, être utilisé pour refroidir le solvant préalablement aux étapes c) et/ou e). Ainsi les apports énergétiques pour la mise en œuvre du procédé de l'invention peuvent donc être optimisés.

10 Le procédé de traitement d'un gaz naturel ne nécessite pas de procédé de traitement de déshydratation postérieur au traitement de désacidification.

Un autre avantage de l'invention est de réduire la teneur en dioxyde de carbone et en composés soufrés. Outre le sulfure d'hydrogène, par composés soufrés on entend des composés comportant du soufre tels que, par exemple, le
15 sulfure de carbone, l'oxysulfure de carbone et les mercaptans.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un procédé simple, économique, et présentant des apports énergétiques optimisés. On vise généralement un gaz traité ayant une teneur en eau inférieure à 50, de préférence inférieure à 10, et de manière encore plus préférée inférieure à 5 ppm molaire,
20 ainsi qu'une teneur en sulfuré d'hydrogène inférieure à 1000, de préférence inférieure à 100, et de manière encore plus préférée inférieure à 10 ppm molaire. Eventuellement, le gaz prétraité peut également avoir une teneur en dioxyde de carbone inférieure à 10, de préférence inférieure à 5, et de manière encore plus préférée inférieure à 2 % en mole.

25 La mise en œuvre d'une étape de déshydratation selon l'invention, n'utilisant pas de solvant physique, présente l'avantage de réduire les pertes d'hydrocarbures. En effet, la mise en contact d'un gaz naturel avec un solvant physique provoque en général la co-absorption d'hydrocarbures par le solvant. On vise ainsi un gaz traité comprenant au moins 70, de préférence au moins 80 et de

manière plus préférée au moins 95 % en mole d'hydrocarbures par rapport à la quantité d'hydrocarbures initialement contenue dans le gaz naturel.

Le procédé selon l'invention permet de prévenir la formation d'hydrates par élimination de l'eau avant la désacidification et le dégazolinage.

5 Pour une meilleure compréhension, différents modes non limitatifs de l'invention sont illustrés par des figures. Un bilan matière, donné à titre d'exemple, vient compléter cette illustration.

10 La Figure 1 illustre, à titre d'exemple, un dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

La Figure 2 illustre un mode particulier de l'invention permettant la récupération d'un combustible gazeux.

La Figure 3 illustre un autre mode particulier de l'invention permettant la régénération du solvant.

15 La Figure 4 illustre encore un autre mode particulier de l'invention combinant la récupération d'un combustible gazeux et la régénération du solvant.

20 La Figure 1 représente un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Ce procédé est utilisé pour traiter un gaz naturel très acide, saturé en eau et contenant environ 32% en mole de sulfure d'hydrogène, 11% en mole de dioxyde de carbone et 57% en mole de méthane. Le gaz naturel est alimenté par une conduite (1) dans un échangeur (2) où il est refroidi à 30°C de manière à condenser une majeure partie de l'eau. En sortie de l'échangeur, le gaz ainsi refroidi est transféré, par l'intermédiaire d'une conduite (3), dans un séparateur (4). On soutire, à partir du séparateur, par une conduite (5), un liquide condensé
25 contenant la majeure partie de l'eau et on récupère, par une conduite (6), un effluent gazeux ayant une teneur en eau réduite de 2700 à 1100 ppm en mole environ.

30 Cet effluent gazeux est introduit au niveau d'un plateau de fond d'une colonne de distillation (7) maintenue à une pression de 8.96 MPa. Un rebouilleur (8) et une conduite (9) sont utilisés pour maintenir une température de 70°C au

fond de la colonne (7). Un liquide comprenant essentiellement du sulfure d'hydrogène est récupéré au fond de la colonne de distillation par une conduite (10). En tête de colonne, le gaz est évacué, par une conduite (11), pour être refroidi dans un premier échangeur (12), grâce à un fluide réfrigérant qui peut être
5 avantageusement constitué par le gaz traité. Ce fluide est ensuite transféré par l'intermédiaire d'une conduite (13), dans un deuxième échangeur (14), afin d'être refroidi à une température de -30°C environ, à l'aide d'un réfrigérant tel que le propane. Le fluide ainsi refroidi est transféré par une conduite (15) dans un séparateur (16) dans lequel il règne une température de -30°C et une pression de
10 $7,63\text{MPa}$. Au fond du séparateur on obtient un condensat riche en sulfure d'hydrogène, en dioxyde de carbone, mais contenant également du méthane et divers hydrocarbures. Ce condensat est ensuite recyclé en tête de colonne par l'intermédiaire d'une conduite (17). En tête du séparateur, on récupère un effluent gazeux sensiblement dépourvu d'eau.

15 L'effluent gazeux ainsi récupéré par le conduit (18) comprend la majeure partie du méthane initialement contenu dans le gaz naturel. En effet, la perte en méthane est seulement de 2% en mole par rapport à la quantité présente dans la charge arrivant par le conduit (1). Cet effluent gazeux est également épuré de 72% en mole du sulfure d'hydrogène présent initialement dans la charge. La
20 teneur en eau de cet effluent gazeux étant extrêmement réduite, la formation d'hydrates est ainsi rendue improbable lors des étapes ultérieures du procédé de traitement.

L'effluent gazeux sensiblement dépourvu d'eau récupéré en tête du séparateur (16) est ensuite transféré, par l'intermédiaire d'une conduite (18), à la
25 base d'une colonne de mise en contact (19) dans laquelle ledit effluent est mis en contact avec un solvant aqueux à base de méthanol ayant une teneur en eau d'environ 25% en mole, une teneur en méthanol d'environ 75% en mole, ainsi que des traces de sulfure d'hydrogène. Ce solvant a été préalablement refroidi à une température de -25°C environ. La colonne de mise en contact est une colonne à
30 contre-courant dans laquelle le solvant est alimenté en tête de colonne, par une

conduite (20), et un effluent liquide est soutiré au fond de la colonne, par une conduite (21). La colonne est maintenue à une pression de 7 MPa. On récupère ainsi, en tête de colonne, par l'intermédiaire d'une conduite (22), un gaz traité ne contenant plus que 10 ppm en mole de sulfure d'hydrogène et 2% en mole de dioxyde de carbone.

Le tableau 1 ci-dessous présente pour l'exemple de mise en œuvre du procédé présenté à la Figure 1 un bilan matière obtenu lors de différentes étapes du procédé.

Tableau 1

Numéro de la conduite	(1)	(3)	(6)	(18)	(21)	(22)
Température (°C)	50,0	30,0	30,0	-30,0	-15,8	-20,3
Pression (MPa)	9,0	8,97	8,96	7,63	7,0	7,0
Masse molaire	24,86	24,86	24,87	21,58	29,27	16,72
	Débits molaires (kmol/h)					
H ₂ O	67,2	67,2	27,3	0,1	6999,9	0,1
N ₂	10,0	10,0	10,0	9,9	0,3	9,6
CO ₂	2659,4	2659,4	2659,2	2164,6	1896,1	268,6
H ₂ S	7875,3	7875,3	7875,3	2190,6	2190,8	0,1
Méthane	14184,0	14184,0	14184,0	13954,8	1369,3	12585,5
Ethane	114,5	114,5	114,5	94,7	27,1	67,6
Propane	44,8	44,8	44,8	18,8	12,7	6,1
Butane	7,5	7,5	7,5	0,4	0,3	0,0
Pentane	5,0	5,0	5,0	0,0	0,0	0,0
MeOH					20995,6	4,1
TOTAL (kmol/h)	24967,6	24967,6	24926,6	18434,0	33492,1	12941,8

La Figure 2 représente un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention permettant également la récupération d'un combustible gazeux riche en

dioxyde de carbone. Les éléments représentés dans la Figure 1 y sont reproduits et portent les mêmes références de 1 à 22.

Le dispositif représenté permet donc la récupération d'un combustible à partir de l'effluent liquide obtenu au fond de la colonne de mise en contact (19). Ce liquide est canalisé par l'intermédiaire d'une conduite (21).

Ce liquide est ensuite transféré dans un séparateur (40), dans lequel il subit une détente permettant d'obtenir un effluent liquide et un effluent gazeux.

La détente est réalisée par une variation de pression de 5,9 MPa. Suite à cette détente, on récupère un effluent liquide qui est évacué par la conduite (41), ainsi qu'un effluent gazeux comprenant essentiellement des hydrocarbures.

L'effluent gazeux est ensuite transféré, par l'intermédiaire d'une conduite (42), à la base d'une colonne de mise en contact (43) dans laquelle ledit effluent est mis en contact avec un solvant aqueux. Dans cet exemple, le solvant utilisé dans la colonne (43) est le même que celui de la colonne (19), c'est à dire un solvant aqueux à base de méthanol ayant une teneur en eau d'environ 25% en mole, une teneur en méthanol d'environ 75% en mole, ainsi que des traces de sulfure d'hydrogène. De la même façon, ce solvant a été préalablement refroidi à une température de -25°C environ. La colonne de mise en contact (43) est une colonne à contre-courant dans laquelle le solvant est alimenté en tête de colonne, par une conduite (44), et un effluent liquide est soutiré au fond de la colonne, par une conduite (45). La colonne est maintenue à une pression de 1,1 MPa et à une température de -25°C environ. On récupère ainsi, en tête de colonne, par l'intermédiaire d'une conduite (46), un combustible comprenant approximativement 70% en mole de méthane et 25% en mole de dioxyde de carbone, le but étant de récupérer des hydrocarbures valorisables pour être utilisés comme combustible.

La Figure 3 représente un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention permettant la régénération du solvant. Les éléments représentés dans la Figure 1 y sont reproduits et portent les mêmes références de 1 à 22. Le dispositif représenté permet donc la régénération du solvant à partir de l'effluent

liquide obtenu au fond de la colonne (19). Ce liquide est canalisé par l'intermédiaire de la conduite (21).

5 Ce liquide est ensuite, dans un premier temps, détendu dans une turbine (50) par une variation de pression de 5,4 MPa. L'effluent obtenu est transféré, par une conduite (51), dans un échangeur (52) où il est chauffé à une température de 101°C environ, de manière à obtenir un effluent mixte comprenant une phase liquide et une phase gazeuse. La phase gazeuse ainsi obtenue comporte essentiellement tout le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone de l'effluent liquide circulant dans la conduite (21).

10 Cette phase gazeuse est introduite, par une conduite (53) dans une colonne de distillation (54) maintenue à une pression de 1 MPa. Au fond de la colonne (54), un rebouilleur (55) et une conduite (56) sont utilisés pour maintenir une température de 141°C environ. Un solvant régénéré comprenant essentiellement du méthanol et de l'eau est récupéré au fond de la colonne de distillation par l'intermédiaire d'une conduite (57). En tête de colonne, on obtient
15 un gaz contenant essentiellement des gaz acides, c'est à dire un gaz comprenant essentiellement du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone, ainsi que du méthanol. Ce gaz qui est à une pression de 1 MPa et une température de 30°C est évacué, par une conduite (58), pour être refroidi dans un premier échangeur
20 (59). Le fluide ainsi refroidi est transféré par une conduite (60) dans un premier séparateur (61) au fond duquel un condensat est recyclé en tête de la colonne (54), par une conduite (62). En tête du premier séparateur, on récupère un effluent gazeux qui est transféré par l'intermédiaire d'une conduite (63), dans un deuxième échangeur (64), dans lequel il est refroidi à une température de -10°C environ,
25 grâce à un fluide réfrigérant qui peut être avantageusement constitué par le gaz traité. Le fluide ainsi refroidi est transféré par une conduite (65) dans un deuxième séparateur (66). Au fond du deuxième séparateur on obtient un condensat comprenant essentiellement du solvant et de l'eau, qui est recyclé en tête de colonne par l'intermédiaire d'une conduite (67). En tête du séparateur, on

recupère, dans une conduite (68), un gaz acide, qui peut être éventuellement comprimé et réinjecté dans un puits de production.

La Figure 4 représente un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention combinant, en outre, une récupération d'un combustible gazeux et la régénération du solvant. Les éléments représentés dans les Figures 1, 2 et 3 y sont reproduits et portent les mêmes références de 1 à 22, de 40 à 46 et de 50 à 68. Le procédé schématisé permet donc la récupération d'un combustible à partir de l'effluent liquide obtenu au fond de la colonne de mise en contact (19). Ce liquide est canalisé par l'intermédiaire de la conduite (21). Le procédé schématisé permet également la régénération du solvant à partir de l'effluent liquide obtenu au fond du séparateur (40) et de l'effluent liquide soutiré au fond de la colonne de mise en contact (43). Ces deux liquides sont canalisés par l'intermédiaire des conduites (41) et (45).

Le tableaux 2 ci-dessous présente, pour l'exemple de mise en œuvre du procédé illustré à la Figure 4, un bilan matière obtenu lors des étapes du procédé concernant la valorisation d'un combustible et la régénération du solvant. Le bilan matière quant aux étapes du procédé communes avec la figure 1 est le même que celui présenté dans le tableau 1.

Tableau 2

Numéro de la conduite	(46)	(41)	(53)	(68)	(57)
Température (°C)	-13,5	-20,7	101,2	-10,0	141,3
Pression (MPa)	1,1	1,1	1,0	0,95	1,0
Masse molaire	23,88	29,46	29,59	36,91	28,71
	Débits molaires (kmol/h)				
H ₂ O	0,1	6999,929	7599,9	0,0	7599,9
N ₂	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
CO ₂	422,0	1316,7	1475,4	1475,4	0,0
H ₂ S	44,4	1974,1	2146,4	2146,2	0,2
Méthane	1161,4	181,0	208,3	208,3	0,0

Ethane	14,0	11,5	13,1	13,1	0,0
Propane	2,1	9,5	10,6	10,6	0,0
Butane	0,0	0,3	0,3	0,3	0,0
Pentane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	2,5	20998,3	24397,3	6,6	24390,7
TOTAL (kmol/h)	1646,8	31491,2	35851,5	3860,7	31990,8

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un gaz naturel comportant des hydrocarbures, du sulfure d'hydrogène et de l'eau, caractérisé en ce qu'on effectue les étapes suivantes:
 - a) on refroidit le gaz naturel de manière à condenser de l'eau et à récupérer un effluent gazeux,
 - b) on distille l'effluent gazeux obtenu à l'étape a) de manière à obtenir une phase liquide et une phase gazeuse, et on refroidit ladite phase gazeuse de manière à obtenir un condensat et un effluent gazeux appauvri en sulfure d'hydrogène et en eau, et
 - c) on met en contact au moins une partie de l'effluent gazeux obtenu à l'étape b) avec un premier solvant physique de manière à obtenir un effluent liquide et un gaz traité appauvri en sulfure d'hydrogène.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'effluent gazeux obtenu à l'étape b) est maintenu à une température allant de -100°C à 30°C et à une pression supérieure à 1 MPa absolu.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le premier solvant physique est un solvant aqueux ayant une teneur en eau inférieure à 50 % en poids.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes:
 - d) on détend l'effluent liquide obtenu à l'étape c) pour obtenir un effluent liquide appauvri en hydrocarbures et un effluent gazeux comprenant des hydrocarbures, et

- e) on met en contact l'effluent gazeux obtenu à l'étape d) avec un deuxième solvant physique de manière à obtenir un effluent liquide chargé en sulfure d'hydrogène et un combustible comprenant des hydrocarbures.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape:

- f) on distille dans une colonne de distillation au moins un des effluents liquides obtenus aux étapes c), d) et e) de manière à obtenir un solvant régénéré au fond de ladite colonne.

10

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'avant l'étape f) on effectue l'étape:

- g) on chauffe au moins un des effluents liquides obtenus aux étapes c), d) et e) de manière à obtenir un effluent mixte comprenant une phase liquide et une phase gazeuse.

15

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la phase gazeuse obtenue à l'étape g) est introduite en tête de la colonne de distillation de l'étape f) séparément de la phase liquide obtenue à l'étape g).

20

FIG.1

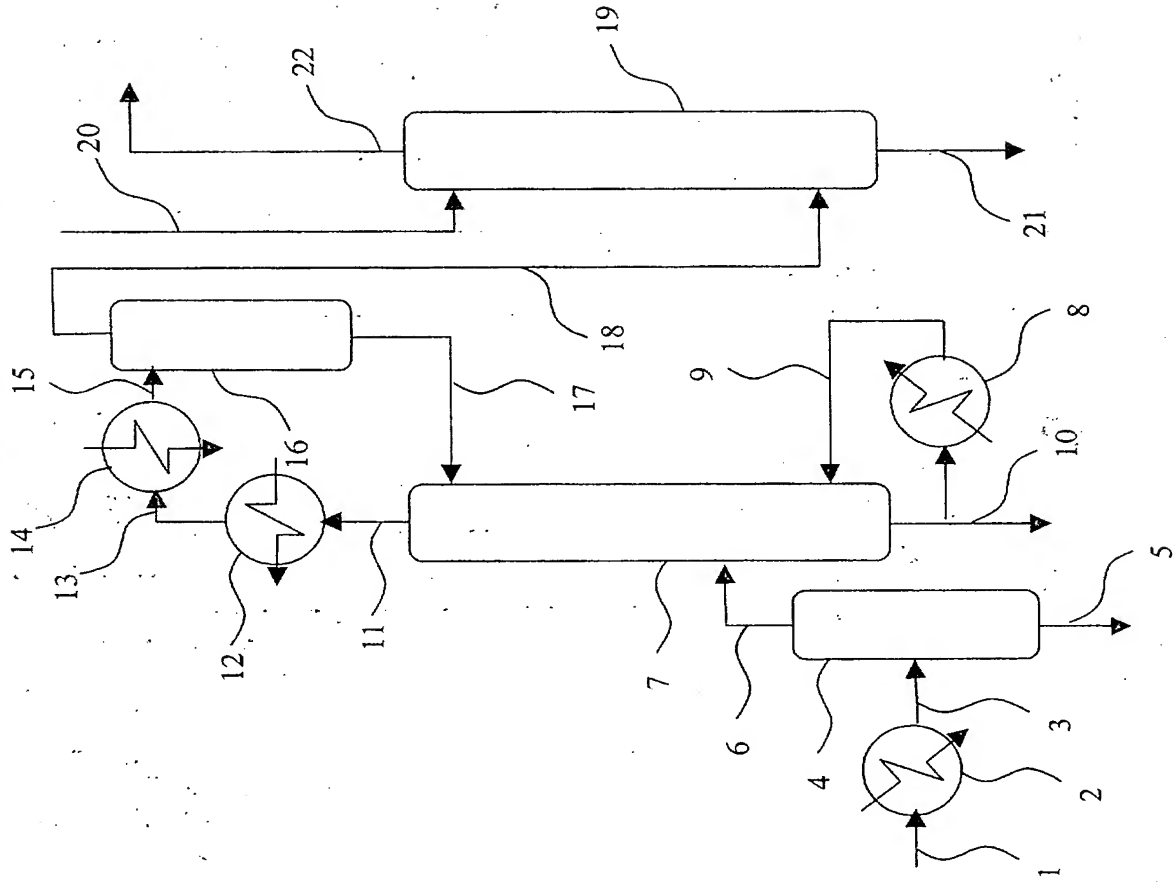


FIG.2

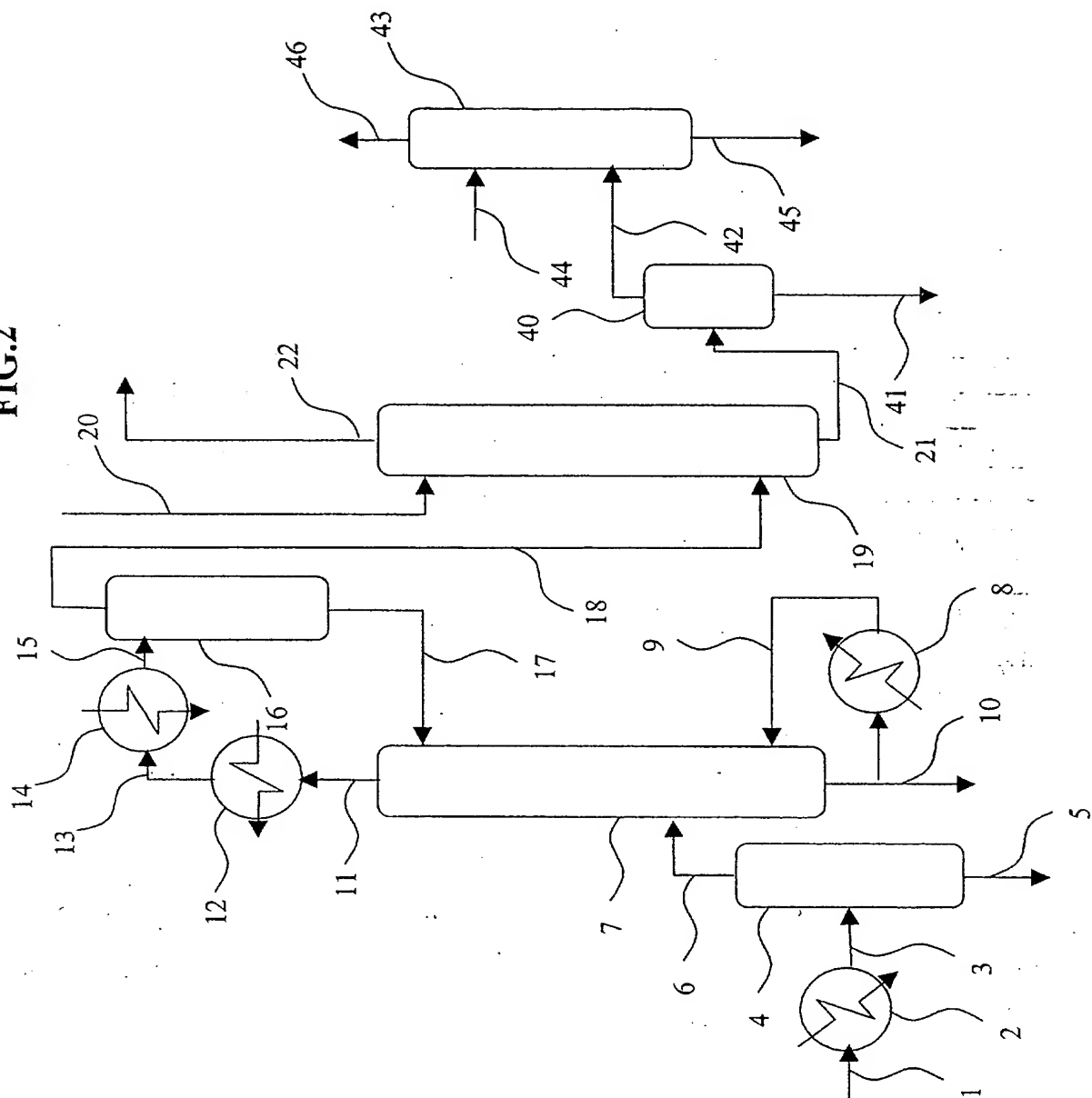


FIG.3

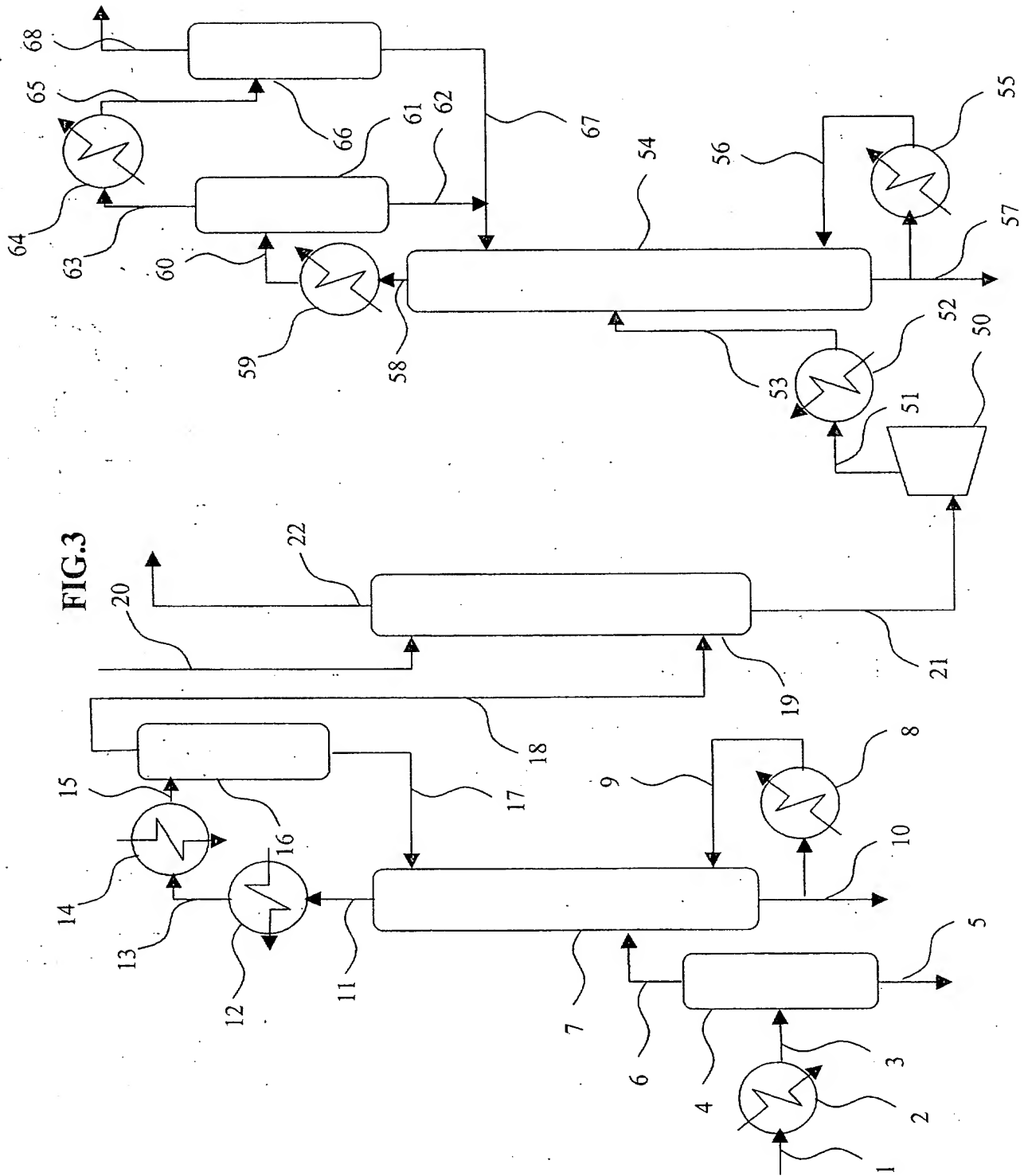
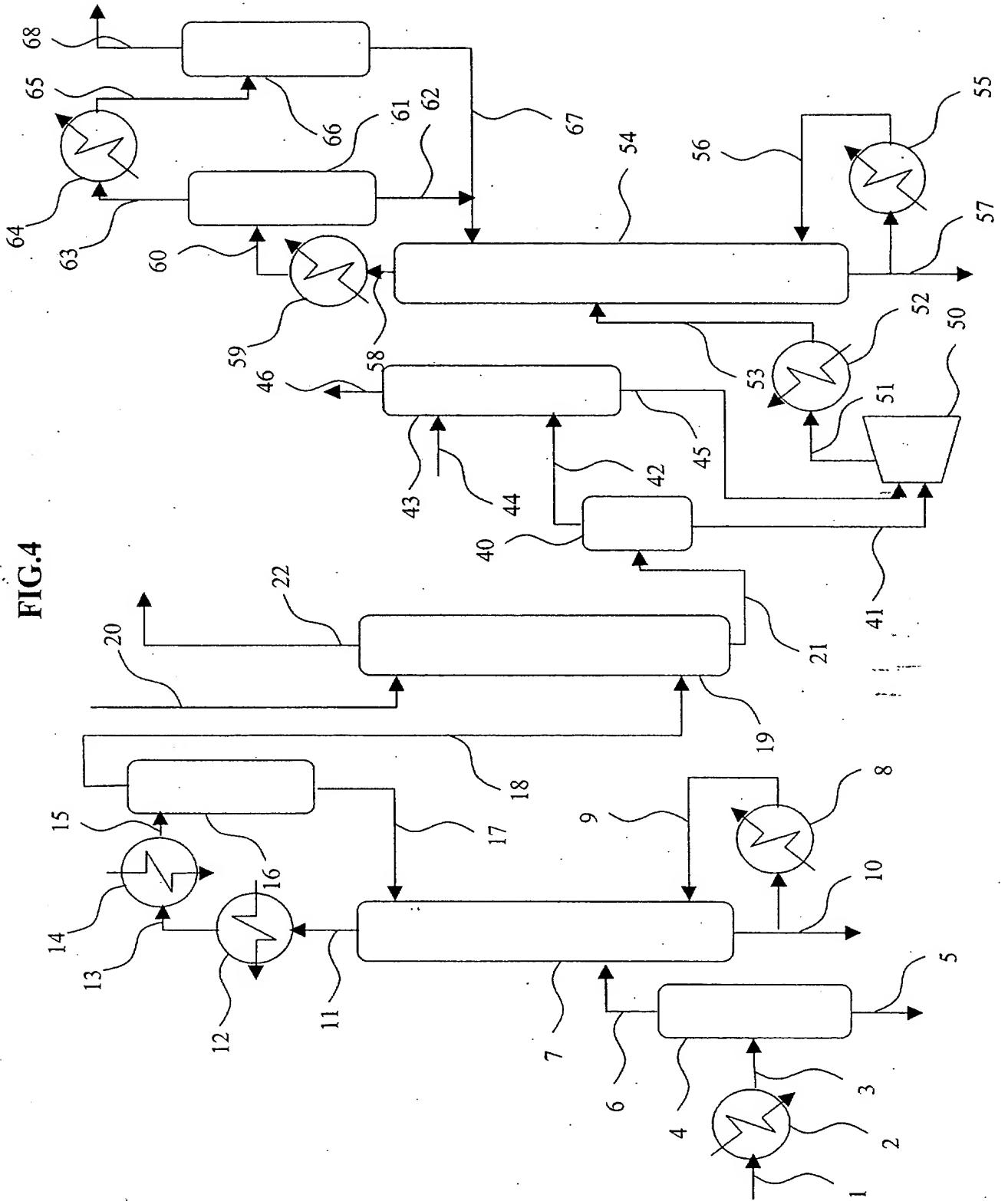


FIG.4





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 Q W / 270601

V s références pour ce dossier (facultatif)		NAS/MB / 02/0113
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0215314
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UN GAZ NATUREL ACIDE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		LEMAIRE
Prénoms		Eric
Adresse	Rue	51 rue de Marseille
	Code postal et ville	69007 LYON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		LECOMTE
Prénoms		Fabrice
Adresse	Rue	2, rue Henri Dunant
	Code postal et ville	92500 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Rueil, le 2 décembre 2002 Alfred ELMALAH Directeur - Propriété Industrielle		